

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000033

International filing date: 07 January 2005 (07.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0400266
Filing date: 13 January 2004 (13.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 18 March 2005 (18.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BEST AVAILABLE COPY

Recrypté le 11 JUL 2006

REPUBLIQUE FRANCAISE



PCT/FR2005/000033

10/585708

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE
ESTABLISSEMENT PUBLIC NATIONAL
CRÉÉ PAR LA LOI N° 51-444 DU 19 AVRIL 1951



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue du Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 2
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 20059

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>	TS/fo - AM 2005																																															
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL																																																
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Système thermodurcissable réactif présentant une durée de stockage importante																																																
LE(S) DEMANDEUR(S) :																																																
ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX France																																																
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).																																																
<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">BONNET</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Anthony</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>14, rue du Mont Rôti</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>27170 BEAUMONT LE ROGER</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">LOERCH</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Elisabeth</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>9, rue Tragin</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>27800 BRIONNE</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">GERVAT</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Laurent</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>144, rue du musée</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>40330 BRASSEMPOUY</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) </td> </tr> <tr> <td colspan="2">Paris-la-Défense, le 13 janvier 2004 Tarek SARAF </td> </tr> </table> </td> </tr> </table> </td> </tr> </table>		Nom	BONNET		Prénoms	Anthony		Adresse	Rue	14, rue du Mont Rôti	Code postal et ville	27170 BEAUMONT LE ROGER	Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)		<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">LOERCH</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Elisabeth</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>9, rue Tragin</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>27800 BRIONNE</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">GERVAT</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Laurent</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>144, rue du musée</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>40330 BRASSEMPOUY</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) </td> </tr> <tr> <td colspan="2">Paris-la-Défense, le 13 janvier 2004 Tarek SARAF </td> </tr> </table> </td> </tr> </table>		Nom	LOERCH		Prénoms	Elisabeth		Adresse	Rue	9, rue Tragin	Code postal et ville	27800 BRIONNE	Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)		<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">GERVAT</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Laurent</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>144, rue du musée</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>40330 BRASSEMPOUY</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) </td> </tr> <tr> <td colspan="2">Paris-la-Défense, le 13 janvier 2004 Tarek SARAF </td> </tr> </table>		Nom	GERVAT		Prénoms	Laurent		Adresse	Rue	144, rue du musée	Code postal et ville	40330 BRASSEMPOUY	Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)		DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Paris-la-Défense, le 13 janvier 2004 Tarek SARAF 	
Nom	BONNET																																															
Prénoms	Anthony																																															
Adresse	Rue	14, rue du Mont Rôti																																														
	Code postal et ville	27170 BEAUMONT LE ROGER																																														
Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)																																																
<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">LOERCH</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Elisabeth</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>9, rue Tragin</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>27800 BRIONNE</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">GERVAT</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Laurent</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>144, rue du musée</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>40330 BRASSEMPOUY</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) </td> </tr> <tr> <td colspan="2">Paris-la-Défense, le 13 janvier 2004 Tarek SARAF </td> </tr> </table> </td> </tr> </table>		Nom	LOERCH		Prénoms	Elisabeth		Adresse	Rue	9, rue Tragin	Code postal et ville	27800 BRIONNE	Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)		<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">GERVAT</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Laurent</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>144, rue du musée</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>40330 BRASSEMPOUY</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) </td> </tr> <tr> <td colspan="2">Paris-la-Défense, le 13 janvier 2004 Tarek SARAF </td> </tr> </table>		Nom	GERVAT		Prénoms	Laurent		Adresse	Rue	144, rue du musée	Code postal et ville	40330 BRASSEMPOUY	Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)		DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Paris-la-Défense, le 13 janvier 2004 Tarek SARAF 																
Nom	LOERCH																																															
Prénoms	Elisabeth																																															
Adresse	Rue	9, rue Tragin																																														
	Code postal et ville	27800 BRIONNE																																														
Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)																																																
<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">GERVAT</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Laurent</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>144, rue du musée</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>40330 BRASSEMPOUY</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) </td> </tr> <tr> <td colspan="2">Paris-la-Défense, le 13 janvier 2004 Tarek SARAF </td> </tr> </table>		Nom	GERVAT		Prénoms	Laurent		Adresse	Rue	144, rue du musée	Code postal et ville	40330 BRASSEMPOUY	Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)		DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Paris-la-Défense, le 13 janvier 2004 Tarek SARAF 																															
Nom	GERVAT																																															
Prénoms	Laurent																																															
Adresse	Rue	144, rue du musée																																														
	Code postal et ville	40330 BRASSEMPOUY																																														
Société d'appartenance (<i> facultatif </i>)																																																
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)																																																
Paris-la-Défense, le 13 janvier 2004 Tarek SARAF 																																																

La loi n°78-17 du 6 Janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

N° 11235'02

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.. / 2..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>	TS/fo - AM 2005		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL			
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Système thermodurcissable réactif présentant une durée de stockage importante			
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» Si il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom CIPRIANI			
Prénoms Régis			
Adresse	Rue	1, rue de la gendarmerie	
	Code postal et ville	27180	TOURNEDOS BOIS HUBERT
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom BEAUME			
Prénoms François			
Adresse	Rue	3, rue Léon Puel	
	Code postal et ville	27300	BERNAY
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Paris-la-Défense, le 13 janvier 2004 Tarek SARRAF 			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

1er dépôt

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354-03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet Imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540-8 / 210502

Réserve à l'INPI REMISE DES PIÈCES DATE 13 JAN 2004 LIEU 75 INPI PARIS 26Bis SP N° D'ENREGISTREMENT 0400266 <small>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</small> <small>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE</small> <small>PAR L'INPI</small> 13 JAN. 2004		[] NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA Département Propriété Industrielle Monsieur Tarek SARRAF 4 - 8, cours Michelet LA DEFENSE 10 92091 PARIS LA DEFENSE	
Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> AM 2005 - TS/fo			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
[2] NATURE DE LA DEMANDE		<input checked="" type="checkbox"/> Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
[3] TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
SYSTEME THERMODURCISSABLE REACTIF PRESENTANT UNE DUREE DE STOCKAGE IMPORTANTE			
[4] DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		<input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
[5] DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		[3 1 9 6 3 2 7 9 0]	
Code APE-NAF		<input type="text"/>	
Domicile ou siège	Rue	4-8, cours Michelet	
Code postal et ville		[9 2 8 0 0] PUTEAUX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 49 00 80 80 N° de télécopie <i>(facultatif)</i> 01 49 00 80 87	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^e page

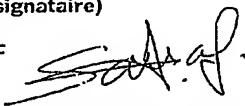
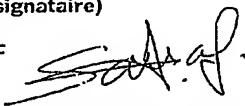
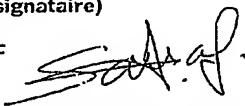
BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

Réserve à l'INPI	
REMISE DES PIÈCES	
DATE 13 JAN 2004	
LIEU	75 INPI PARIS 26Bis SP
N° D'ENREGISTREMENT	0400266
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)																							
<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td>SARRAF</td> </tr> <tr> <td>Prénom</td> <td>Tarek</td> </tr> <tr> <td>Cabinet ou Société</td> <td>ATOFINA</td> </tr> <tr> <td>N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel</td> <td>10633</td> </tr> <tr> <td>Adresse</td> <td> <table border="1"> <tr> <td>Rue</td> <td>DRDC / DPI 4 - 8, cours Michelet - LA DEFENSE 10</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>92100 92111 PARIS LA DEFENSE Cedex</td> </tr> <tr> <td>Pays</td> <td>FRANCE</td> </tr> </table> </td> </tr> <tr> <td>N° de téléphone (facultatif)</td> <td>01 49 00 81 87</td> </tr> <tr> <td>N° de télécopie (facultatif)</td> <td>01 49 00 80 87</td> </tr> <tr> <td>Adresse électronique (facultatif)</td> <td>tarek.sarraf@atofina.com</td> </tr> </table>		Nom	SARRAF	Prénom	Tarek	Cabinet ou Société	ATOFINA	N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	10633	Adresse	<table border="1"> <tr> <td>Rue</td> <td>DRDC / DPI 4 - 8, cours Michelet - LA DEFENSE 10</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>92100 92111 PARIS LA DEFENSE Cedex</td> </tr> <tr> <td>Pays</td> <td>FRANCE</td> </tr> </table>	Rue	DRDC / DPI 4 - 8, cours Michelet - LA DEFENSE 10	Code postal et ville	92100 92111 PARIS LA DEFENSE Cedex	Pays	FRANCE	N° de téléphone (facultatif)	01 49 00 81 87	N° de télécopie (facultatif)	01 49 00 80 87	Adresse électronique (facultatif)	tarek.sarraf@atofina.com
Nom	SARRAF																						
Prénom	Tarek																						
Cabinet ou Société	ATOFINA																						
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	10633																						
Adresse	<table border="1"> <tr> <td>Rue</td> <td>DRDC / DPI 4 - 8, cours Michelet - LA DEFENSE 10</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>92100 92111 PARIS LA DEFENSE Cedex</td> </tr> <tr> <td>Pays</td> <td>FRANCE</td> </tr> </table>	Rue	DRDC / DPI 4 - 8, cours Michelet - LA DEFENSE 10	Code postal et ville	92100 92111 PARIS LA DEFENSE Cedex	Pays	FRANCE																
Rue	DRDC / DPI 4 - 8, cours Michelet - LA DEFENSE 10																						
Code postal et ville	92100 92111 PARIS LA DEFENSE Cedex																						
Pays	FRANCE																						
N° de téléphone (facultatif)	01 49 00 81 87																						
N° de télécopie (facultatif)	01 49 00 80 87																						
Adresse électronique (facultatif)	tarek.sarraf@atofina.com																						
7 INVENTEUR (S)																							
<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) </td> </tr> </table>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)																			
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques																							
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)																							
8 RAPPORT DE RECHERCHE																							
<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> </td> </tr> </table>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																			
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)																							
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																							
<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Établissement immédiat ou établissement différé</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> </td> </tr> </table>		Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																			
Établissement immédiat ou établissement différé																							
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																							
<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non </td> </tr> </table>		Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non																			
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)																							
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non																							
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES																							
<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Uniquement pour les personnes physiques</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> </td> </tr> </table>		Uniquement pour les personnes physiques		<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/>																			
Uniquement pour les personnes physiques																							
<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/>																							
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS																							
<table border="1"> <tr> <td colspan="2"> <input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences </td> </tr> </table>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences																					
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences																							
<table border="1"> <tr> <td colspan="2"> Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe </td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> </td> </tr> </table>		Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																			
Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe																							
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																							
<table border="1"> <tr> <td colspan="2"> Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes </td> </tr> </table>		Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes																					
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes																							
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)																							
<table border="1"> <tr> <td>Tarek SARRAF</td> <td></td> </tr> </table>		Tarek SARRAF																					
Tarek SARRAF																							
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI																							
<table border="1"> <tr> <td></td> </tr> </table>																							
																							

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

SYSTEME THERMODURCISSABLE REACTIF PRESENTANT UNE DUREE DE STOCKAGE IMPORTANTE

La présente invention se rapporte au domaine des matériaux
5 thermodurs, particulièrement à un procédé d'obtention de tels matériaux. Elle décrit plus particulièrement un procédé permettant de réaliser à partir de deux formulations traitées séparément de semi-produits tels que textiles ou films réactifs pour composites. Ces semi-produits sont stables lors du stockage mais ils peuvent réagir ensemble lors d'une montée en température pour former le
10 matériau thermodur.

Un matériau thermodur est défini comme étant formé de chaînes polymères de longueur variable liées entre elles par des liaisons covalentes de manière à former un réseau tridimensionnel. Les matériaux thermodurs peuvent être obtenus par exemple par réaction d'une résine thermodurcissable telle
15 qu'un époxy avec un durcisseur de type amine. Les matériaux thermodurs présentent de nombreuses propriétés intéressantes qui les font être utilisés comme adhésifs structuraux ou comme matrice pour des matériaux composites ou encore dans les applications de protection de composants électroniques.

La fibre de renfort, qui peut comporter plusieurs milliers de filaments
20 améliore les caractéristiques mécaniques de la structure composite. Elle peut être composée de verre, de carbone, d'aramide ou de tous autres matériaux organiques ou inorganiques apportant les caractéristiques recherchées.

Les matériaux époxy ont une densité de réticulation élevée, ce qui leur assure une température de transition vitreuse (T_g) élevée et qui confère au
25 matériau d'excellentes propriétés thermomécaniques. Plus la densité de réticulation est élevée, plus haute est la T_g du matériau et par conséquent meilleures sont les propriétés thermomécaniques et plus haute est la température limite d'utilisation du matériau.

Néanmoins leur manipulation reste délicate. Des solutions ont été proposées
30 pour faciliter leur mise en œuvre. Par exemple FR 2841252 propose une solution basée sur l'utilisation d'un agent régulateur de rhéologie à base de copolymère à blocs permettant ainsi l'obtention de films thermodurcissables.

Néanmoins ces matériaux nécessitent un stockage à froid pour éviter que la réaction ne se produise pendant l'étape de stockage.

La demanderesse vient de trouver que des formulations spécifiques à base de matériaux thermodurcissables et d'agents régulateurs de rhéologie 5 peuvent être transformés en objets où l'époxy et son durcisseur sont séparés mais suffisamment proches pour permettre leur réaction ultérieure lors de leur mise en œuvre tout en permettant auparavant une manipulation aisée et surtout une grande stabilité au stockage.

La solution proposée par la présente invention est basée sur le 10 traitement simultané de deux formulations l'une à base d'une résine thermodurcissable par exemple constituée d'un prépolymère époxyde et d'un agent de contrôle de la rhéologie, l'autre à base de durcisseur et d'un agent de contrôle de la rhéologie.

Le traitement simultané permet l'obtention de semi-produits tels que 15 textiles ou films réactifs pour composites. Ces semi-produits sont stables lors du stockage mais ils peuvent réagir lors d'une montée en température pour former le matériau thermodur souhaité.

Le premier objet de l'invention est un nouveau procédé de préparation de matériaux et d'objets thermodurs. Ce procédé peut être décrit par les étapes 20 suivantes :

- a- Préparation d'une formulation (A) à base de prépolymères époxydes et d'agents régulateurs de rhéologie,
- b- Préparation d'une formulation (B) à base de durcisseur et d'agents régulateurs de rhéologie,
- c- Préparation de semi-produits par traitement simultané des formulations (A) et (B), en respectant si besoin est la stoéchiométrie entre le prépolymère époxyde et le durcisseur, et incluant le cas échéant les fibres, mats, tissus ou tout autre matériau habituellement utilisé dans les matériaux composites,
- d- Réalisation des structures souhaitées avec le semi-produit obtenu en c selon des techniques habituelles de mise en œuvre

de semi-produits pour composites thermodurs, comme le drapage, le moulage ou la réalisation de systèmes sandwich.

- 5 e- Réaction de la formulation pour obtenir un matériau composite, selon les techniques habituelles de mise en œuvre des matériaux composites thermodurs par association des formulations, (A) et (B) par apport de température et éventuellement de pression, comme le formage à chaud.

La formulation (A) de l'invention comprend :

- 10 - de 1 à 90% en poids du poids total de la formulation d'un agent de contrôle de rhéologie (I) comprenant par exemple au moins un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans lesquels:

- 15 ➤ chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une ou plusieurs molécules intermédiaires reliées à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,
- M est un polymère miscible avec la résine thermodurcissable, par exemple un homopolymère de méthacrylate de méthyle ou un copolymère comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle,
- 20 ➤ B est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M.
- S est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc B.
- de 10 à 99% en poids du poids total de la formulation d'au moins une résine thermodurcissable (II).

25 Elle peut comprendre en outre de 0 à 50 % en poids du poids total de la formulation d'au moins un matériau thermoplastique (III).

La formulation (B) comprend, en poids, de 1 à 90 % d'au moins un durcisseur et de 10 à 99 % d'au moins un agent régulateur de rhéologie (I).

A et B ne contenant pas forcément le même agent régulateur de rhéologie.

30 Les formulations A et B de l'invention présentent un comportement thermoplastique et peuvent être mises en œuvre par les techniques habituelles de transformation de matériaux thermoplastiques mais ont la faculté de réagir ensemble pour former un matériau thermodur. Ces formulations peuvent

pendant la réaction se trouver dans un état parfaitement liquide ou caoutchouteux.

L'homme du métier sait fixer les quantités à utiliser de A et de B selon l'objet à préparer.

5 **S'agissant du matériau thermodur** il est défini comme étant formé de chaînes polymères de longueur variable liées entre elles par des liaisons covalentes de manière à former un réseau tridimensionnel.

A titre d'exemples on peut citer les résines époxy réticulées

Le matériau thermodur provient avantageusement de la réaction d'une 10 résine époxy thermodurcissable et d'un durcisseur. Il est défini aussi comme tout produit de la réaction d'un oligomère porteur de fonctions oxirane et d'un durcisseur. De par les réactions mises en jeu lors de la réaction des ces résines époxy on aboutit à un matériau réticulé correspondant à un réseau tridimensionnel plus ou moins dense selon les caractéristiques de base des 15 résines et durcisseurs employés.

On entend par résine époxy, désignée ci-après par E, tout composé organique possédant au moins deux fonctions de type oxirane, polymérisable par ouverture de cycle. Le terme "résines époxy" désigne toutes les résines époxy usuelles liquides à température ambiante (23°C) ou à température plus 20 élevée. Ces résines époxy peuvent être monomériques ou polymériques d'une part, aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques d'autre part. A titre d'exemples de telles résines époxy, on peut citer le diglycidyl éther de résorcinol, le diglycidyl éther de bisphénol A, le triglycidyl p-amino phénol, le diglycidyléther de bromo-bisphénol F, le triglycidyléther de m-amino phénol, le 25 tétraglycidyl méthylène dianiline, le triglycidyl éther de (trihydroxyphényl) méthane, les polyglycidyl éthers de phénol-formaldéhyde novolac, les polyglycidyls éthers d'orthocrésol novolac et les tétraglycidyl éthers de téraphényl éthane. Des mélanges d'au moins deux de ces résines peuvent aussi être utilisés.

30 On préfère les résines époxy possédant au moins 1,5 fonctions oxirane par molécule et plus particulièrement les résines époxy contenant entre 2 et 4 fonctions oxirane par molécule. On préfère également les résines époxy

possédant au moins un cycle aromatique comme les diglycidyls éthers de bisphénol A.

S'agissant du durcisseur on peut citer :

- Les anhydrides d'acide, parmi lesquels l'anhydride succinique,
- 5 • Les polyamines aromatiques ou aliphatiques, parmi lesquelles la diamino diphenyl sulphone (DDS) ou encore la méthylène dianiline ou encore la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) (MCDEA),
- La dicyandiamide et ses dérivés.
- 10 • Les imidazoles
- Les acides polycarboxyliques
- Les polyphénols

On entend par agent de contrôle de rhéologie, un composé qui, mélangé avec le matériau thermodurcissable, permet à ce dernier de pouvoir être transformé par toutes les techniques de mise en œuvre des 15 thermoplastiques tout en conservant la faculté de réagir pour former un matériau thermodur. Avantageusement, on choisira un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M ou M-B-M dans lesquels:

- 20 ➤ chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une ou plusieurs molécules intermédiaires reliées à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,
- M est un polymère miscible avec la résine thermodurcissable. De préférence, M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 20% en masse de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 50% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant le bloc M peuvent être des monomères acryliques ou non, être réactifs ou non. Par monomère réactif on entend : un groupement chimique capable de réagir avec les fonctions oxirane des molécules époxy ou avec les groupements chimiques du durcisseur. A titre d'exemples non limitatifs de fonctions réactives on peut citer : les 25 fonctions oxirane, les fonctions amines, les fonctions carboxy. Le monomère réactif peut être l'acide (meth)acrylique ou tout autre monomère hydrolysable conduisant à ces acides. Parmi les autres
- 30

monomères pouvant constituer le bloc M on peut citer à titre d'exemples non limitatifs le méthacrylate de glycidyle ou le méthacrylate de tertiobutyle. Avantageusement M est constitué de PMMA syndiotactique à au moins 60%.

- 5 ➤ B est un polymère incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M. Avantageusement la Tg de B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -40°C. Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène. B est choisi avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés. Parmi les polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la Tg est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90°C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0°C). Les blocs B peuvent aussi être hydrogénés. On effectue cette hydrogénéation selon les techniques habituelles. Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être aussi un (meth)acrylate d'alkyle, on obtient les Tg suivantes entre parenthèses suivant le nom de l'acrylate: l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate de butyle, (-45°C), l'acrylate de 2-éthylhexyle (-60°C), l'acrylate de n octyle (-62°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (-15°C) et le méthacrylate de 2-éthylhexyle (-10°C). On utilise avantageusement l'acrylate de butyle. Les acrylates sont différents de ceux du bloc M pour respecter la condition de B et M incompatibles.
- 10 De préférence les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4. B est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M et sa température de transition vitreuse Tg est inférieure à la température d'utilisation du matériau thermodur,
- 15 ➤ S est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc B. La Tg ou la Tf de S est avantageusement supérieure à la Tg de B et à 23°C et de préférence supérieure à 50°C. A titre d'exemples de blocs S on peut citer ceux qui dérivent de composés vinylaromatiques tels que
- 20
- 25
- 30

styrene, α -méthyl styrene, vinyltoluène, et ceux qui dérivent d'alkyl esters des acides acrylique et/ou méthacrylique ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans la chaîne alkyle.

- Le copolymère S-B-M, B-M ou M-B-M a une masse molaire moyenne en masse qui peut être comprise entre 10 000 g/mol et 500 000 g/mol, de préférence comprise entre 20 000 et 200 000 g/mol. Avantageusement, exprimée en fraction massique dont le total est 100%, sa composition sera :
- 5 Pour M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.
 - Pour B : entre 2 et 80% et de préférence entre 5 et 70%.
 - 10 Pour S : entre 10 et 88% et de préférence entre 15 et 85%.

Les copolymères blocs utilisés dans les matériaux de la présente invention peuvent être fabriqués par polymérisation anionique par exemple selon les procédés décrits dans les demandes de brevet EP 524.054 et EP 749.987.

- 15 Avantageusement la proportion d'agent rhéologique est de 10 à 60% pour respectivement 90 à 40% de résine thermodur.

- Selon une forme préférée de l'invention l'agent de contrôle de rhéologie comprend au moins un copolymère bloc S-B-M et au moins un copolymère bloc S-B. Il comprend avantageusement entre 5 et 80% de dibloc S-B pour respectivement de 95 à 20% de tribloc S-B-M.
- 20

- S'agissant du dibloc S-B les blocs S et B sont incompatibles et ils sont constitués des mêmes monomères et éventuellement comonomères que les blocs S et les blocs B du tribloc S-B-M. Les blocs S et B peuvent être identiques ou différents des autres blocs S et B présents dans les autres copolymères blocs du modifiant choc dans le matériau thermodur.
- 25

- Le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en masse qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le dibloc S-B est avantageusement constitué d'une fraction massique en B comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 5 et 60%.
- 30

De plus l'avantage de ces compositions est qu'il n'est pas nécessaire de purifier le S-B-M à l'issue de sa synthèse. En effet les S-B-M sont en général

préparés à partir des S-B et la réaction conduit souvent à un mélange de S-B et S-B-M qu'on sépare ensuite pour disposer de S-B-M.

Selon une forme avantageuse une partie du S-B-M peut être remplacée par un dibloc S-B. Cette partie peut être jusqu'à 70% en poids du S-B-M.

- 5 On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie du tribloc S-B-M par un pentabloc M-S-B-S-M ou M-B-S-B-M. Ils peuvent être préparés par polymérisation anionique comme les di ou triblocs cités plus haut mais en utilisant un amorceur difonctionnel. La masse molaire moyenne en nombre de ces pentablocs est dans les mêmes intervalles que celle des triblocs
10 10 S-B-M. La proportion des deux blocs M ensemble, des deux blocs B ou S ensemble est dans les mêmes intervalles que les proportions de S, B et M dans le tribloc S-B-M.

- La formulation de l'invention peut être préparée par mélange du prépolymère époxyde et de l'agent régulateur de rhéologie (formule A) et du durcisseur avec l'agent régulateur de rhéologie (formule B) par toutes les techniques de mélange conventionnelles. On pourra utiliser toutes les techniques thermoplastiques permettant de réaliser un mélange homogène entre les deux parties de la résine thermodurcissable et l'agent de contrôle telles que l'extrusion. Le matériau ainsi obtenu non réagi ou partiellement réagi pourra ainsi se présenter sous la forme d'un matériau caoutchoutique manipulable. Les deux types de formules, formule A et formule B peuvent être coextrudées pour former un film non réagi thermoplastique et non réactif tant que les deux parties du film ne sont pas mélangées par un procédé de type compression à chaud.
25

- Il est évident que cette invention peut être appliquée à une résine liquide réactive pouvant former après réaction un polymère linéaire ou branché présentant un comportement thermoplastique.

- Les objets finis de l'invention peuvent être utilisés dans diverses applications, comme dans les domaines du sport, de l'industrie, de l'automobile, 30 de l'électronique, de l'aéronautique.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en ajoutant dans la formulation les additifs habituels, tels que des thermoplastiques comme les

polyethersulfones, les polysulfones, les polyetherimides, les polyphénylènes éthers, des élastomères liquides ou des modifiant-chocs de type cœur-écorce.

Conditions de cuisson :

- 5 Ce sont les conditions habituelles.

[Exemples]

On a utilisé les produits suivants :

10 Résine époxy : il s'agit d'un éther diglycidique du Bisphénol A (**DGEBA**) de masse molaire 383 g/mol avec un nombre moyen de groupe hydroxyle pour un groupe époxy de $n= 0.075$, commercialisé par la société VANTICO sous la référence commerciale LY556.

15 Durcisseur : il s'agit d'un durcisseur **amine** qui est une diamine aromatique, la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) commercialisé par la société Lonza sous la référence commerciale LONZACURE M-DEA. Ce produit est caractérisé par un point de fusion compris entre 87°C et 90°C et une masse molaire de 310 g/mol.

20 **SBM1** : il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du polyméthacrylate de méthyle. SBM1 contient 12% en fraction massique de polystyrène, 10% en fraction massique de polybutadiène et 78% en masse de polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en masse 6 000 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 5 000 g/mol et d'un bloc polyméthacrylate de méthyle de masse molaire moyenne en masse 40 000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749.987. Ce produit présente trois transitions vitreuses, l'une de -90°C, l'autre de 95°C et la troisième de 130°C.

25 **SBM2** : il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du polyméthacrylate de méthyle. SBM1 contient 13% en fraction massique de polystyrène, 11% en fraction massique de polybutadiène et 74% en masse de

polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en masse 10 400 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 8 800 g/mol et d'un bloc polyméthacrylate de méthyle de masse molaire moyenne en masse 59 200 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749.987. Ce produit présente trois transitions vitreuses, l'une de -90°C, l'autre de 95°C et la troisième de 130°C.

Conditions de cuisson :

- 10 Les mélanges sont cuits pendant 2 heures à 220°C.

Mesure de la température de relaxation mécanique principale, T_α par analyse thermomécanique :

La mesure de T_α a été réalisée par analyse mécanique dynamique sur les échantillons post-cuits à l'aide d'un appareil Rhéométrics (Rheometrics Solid Analyser RSAII). Les échantillons de forme parallélépipédiques ($1*2,5*34\text{mm}^3$) sont soumis à un balayage en température entre 50 et 250°C à une fréquence de traction de 1Hz. La température de transition vitreuse est prise au maximum de $\tan \delta$.

- 20 Exemple 1 (selon l'invention)

Un SBM1 de Mn totale 51000 g/mole est mélangé avec un DGEBA de masse 383 g/mole par extrusion à 190°C dans une bivis corotative de la société WERNER, pour produire la formule A. La teneur en SBM est de 40%. Le même SBM est mélangé avec la MDEA en utilisant la même bivis corotative, pour produire la formule B, la teneur en SBM est de 40%. Les produits sont extrudés à partir de la formule A et de la formule B. Ces deux types de fils sont ensuite tissés en respectant un grammage permettant d'obtenir la stoéchiométrie entre l'époxyde et l'amine. Le tissu est ensuite placé sous presse pendant 2 h à 200°C. Un matériau thermodurci est obtenu présentant une T_g de 165°C.

Exemple 2 (selon l'invention)

Un SBM2 de Mn totale 80 000 g/mole est mélangeé avec un DGEBA de masse 383 g/mole par extrusion à 190°C dans une bivis corotative de la société 5 WERNER, pour produire la formule A. La teneur en SBM2 est de 40%. Le SBM1 de Mn totale 51 000 g/mole est mélangeé avec la MDEA en utilisant la même bivis corotative, pour produire la formule B, la teneur en SBM1 est de 40%. Les produits sont extrudés à partir de la formule A et de la formule B. Ces 10 deux types de fils sont ensuite tissés en respectant un grammage permettant d'obtenir la stoéchiométrie entre l'époxyde et l'amine. Le tissu est ensuite placé sous presse pendant 2 h à 200°C. Un matériau thermodurci est obtenu présentant une Tg de 164°C.

Exemple 3 (comparatif)

15 Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 40 gr de SBM1 ainsi que 60 gr de mélange époxyde DGEBA de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole et d'amine MDEA de la société Lonza. Le DGEBA ainsi que la MDEA sont introduits dans le mélange à stoéchiométrie soit 41,53 gr de 20 DGEBA et 18,47 gr de MDEA. Le mélange est réalisé à 150°C. Après compression le film obtenu est transparent et présente une épaisseur de 100 µm. Le film est manipulable à température ambiante. Après un stockage de 1 mois à température ambiante le film est devenu rigide et cassant et ne peut être manipulé facilement. Sa température de transition vitreuse est de 26°C.

25

Exemple 4 (selon l'invention)

Un SBM1 de Mn totale 51000 g/mole est mélangeé avec un DGEBA de masse 383 g/mole par extrusion à 190°C dans une bivis corotative de la société 30 WERNER, pour produire la formule A. La teneur en SBM est de 40%. Le même SBM est mélangeé avec la MDEA en utilisant la même bivis corotative, pour produire la formule B, la teneur en SBM est de 40%. Une coextrusion de la

formule A et de la formule B est réalisée sur une machine de coextrusion CAST de la société COLLIN. La largeur du film est de 200 mm et son épaisseur totale est de 100 µm. La couche A basée sur la formule A présente une épaisseur de 65 µm et la couche B basée sur la formule B présente une épaisseur de 35 µm.

- 5 Le film est coextrudé avec un film support polyéthylène pour éviter lors de l'enroulement que le film ne colle sur lui-même. Le film après un stockage d'un mois à température ambiante est toujours manipulable le niveau de réaction à l'interface est suffisamment faible pour que le film conserve son caractère thermoplastique. Le film de polyéthylène est enlevé sans aucune difficulté de la
- 10 structure A+B coextrudée. Cette structure est placée dans un moule et comprimée sous 50 kg/cm² pendant 4h à 220°C. Le matériau obtenu présente toutes les caractéristiques d'un matériau thermodur, il ne peut être dissout dans le toluène et présente une température de transition vitreuse de 170°C.

15 Exemple 5 (selon l'invention)

- Un SBM2 de Mn totale 80 000 g/mole est mélangé avec un DGEBA de masse 383 g/mole par extrusion à 190°C dans une bivis corotative de la société WERNER, pour produire la formule A. La teneur en SBM2 est de 40%. Le
- 20 SBM1 de Mn totale 51 000 g/mole est mélangé avec la MDEA en utilisant la même bivis corotative, pour produire la formule B, la teneur en SBM1 est de 40%. Une coextrusion de la formule A et de la formule B est réalisée sur une machine de coextrusion CAST de la société COLLIN. La largeur du film est de 200 mm et son épaisseur totale est de 100 µm. La couche A basée sur la
 - 25 formule A présente une épaisseur de 65 µm et la couche B basée sur la formule B présente une épaisseur de 35 µm.

Le film est coextrudé avec un film support polyéthylène pour éviter lors de l'enroulement que le film ne colle sur lui-même. Le film après un stockage d'un mois à température ambiante est toujours manipulable le niveau de réaction à l'interface est suffisamment faible pour que le film conserve son caractère thermoplastique. Le film de polyéthylène est enlevé sans aucune difficulté de la structure A+B coextrudée. Cette structure est placée dans un moule et

comprimée sous 50 kg/cm² pendant 4h à 220°C. Le matériau obtenu présente toutes les caractéristiques d'un matériau thermodur, il ne peut être dissout dans le toluène et présente une température de transition vitreuse de 170°C.

5 Exemple 6 (comparatif)

Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 40 gr de SBM1 ainsi que 60 gr de mélange époxyde DGEBA de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole et d'amine MDEA de la société Lonza. Le DGEBA ainsi que la
10 MDEA sont introduits dans le mélange à stoéchiométrie soit 41,53 gr de DGEBA et 18,47 gr de MDEA. Le mélange est réalisé à 150°C. Après compression le film obtenu est transparent et présente une épaisseur de 100 µm. Le film est manipulable à température ambiante. Après un stockage de 1 mois à température ambiante le film est devenu rigide et cassant et ne peut être
15 manipulé facilement. Sa température de transition vitreuse est de 26°C.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de matériaux et d'objets thermodurs suivant les étapes suivantes :

5 a- Préparation d'une formulation (A) comprenant, en poids, de 10 à 99% d'eau moins un prépolymère époxyde et de 1 à 90 % d'eau moins un agent régulateur de rhéologie (I),

10 b- Préparation d'une formulation (B) comprenant, en poids, de 1 à 90 % au moins d'un durcisseur et de 10 à 99 % d'eau moins un agent régulateur de rhéologie (I),

15 c- Préparation de semi-produits par un traitement simultané des formulations (A) et (B) selon la nature des matériaux et objets à préparer, en respectant si besoin est la stoéchiométrie entre le prépolymère époxyde et le durcisseur, et incluant le cas échéant les fibres, mats, tissus ou tout autre matériau habituellement utilisé dans les matériaux composites,

20 d- Réalisation des structures souhaitées avec le semi-produit obtenu en c selon des techniques habituelles de mise en œuvre de semi-produits pour composites thermodurs, comme le drapage, le moulage, ou la réalisation de systèmes sandwich,

25 e- Réaction de la formulation pour obtenir un matériau composite, selon les techniques habituelles de mise en œuvre des matériaux composites thermodurs, comme le fromage à chaud,

A et B ne contenant pas nécessairement le même agent régulateur de rhéologie.

2. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que l'agent régulateur de rhéologie est au moins un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans lesquels:

30 ➤ chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une ou plusieurs molécules intermédiaires reliées à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,

- M est un polymère miscible avec le prépolymère époxyde, par exemple un homopolymère de méthacrylate de méthyle ou un copolymère comprenant au moins 20% en poids de méthacrylate de méthyle,
- B est incompatible avec le prépolymère époxyde et avec le bloc M.
- S est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc B.
3. Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce que le bloc M est choisi parmi les polyméthacrylates de méthyle et les copolymères comprenant au moins 20% en poids de méthacrylate de méthyle.
4. Procédé suivant la revendication 3 caractérisé en ce que les blocs M des copolymères à blocs sont constitués de PMMA syndiotactique à au moins 75%.
5. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que les blocs M des copolymères à blocs comprennent en outre des monomères réactifs tels que le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de tertiobutyle ou l'acide acrylique.
10. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que la Tg des blocs B est inférieure à 0°C, et de préférence inférieure à -40°C.
15. Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce que le bloc B est choisi parmi les poly(acrylate d'alkyle) tels que le polyacrylate de butyle, d'éthyle hexyle ou d'octyle et les polydiènes.
20. Procédé suivant la revendication 7 caractérisé en ce que le bloc B est un polybutadiène, 1-4.
25. Procédé suivant la revendication 7 ou 8 caractérisé en ce que les diènes du bloc B sont hydrogénés.
10. Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce que la Tg ou la Tf de S est supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C.
11. Procédé suivant la revendication 10 caractérisé en ce que S est du polystyrène.
30. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 11 caractérisé en ce que la masse molaire moyenne en masse des copolymères à blocs peut être comprise entre 10 000 g/mol et 500 000 g/mol.

13. Procédé suivant la revendication 12 caractérisé en ce que la masse molaire moyenne en masse des copolymères à blocs peut être comprise entre 20 000 g/mol et 200 000 g/mol.
14. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que ledit traitement simultané est un co-tissage.
5
15. Tissus et tricots préparés suivant le procédé de la revendication 14.
16. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que ledit traitement simultané est une co-extrusion.
17. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que ledit traitement est une imprégnation par un mélange de poudres.
10
18. Objets et matériaux thermodurs préparés suivant le procédé de la revendication 16 ou 17.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.